

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213157

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C09C 1/64

C09C 3/10

C09D 5/03

C09D 5/29

C09D 7/12

C09D201/00

(21)Application number : 2002-013212

(71)Applicant : TOYO ALUMINIUM KK

(22)Date of filing : 22.01.2002

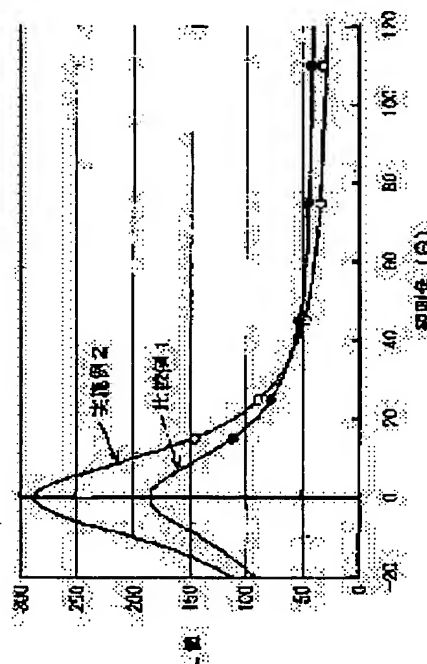
(72)Inventor : TAKANO YASUSHI
MATSUFUJI TAKASHI

(54) METALLIC PIGMENT, COATING MATERIAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME, POWDERY COATING MATERIAL COMPOSITION, AND COATING FILM CONTAINING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metallic pigment which can be suitably used in a powdery coating material composition and gives a metallic feel and a high brightness feel.

SOLUTION: The metallic pigment forms a coating film of a monolayer or a multilayer in which surfaces of aluminum particles are coated with the aluminum particles as substrate particles, wherein at least one of the monolayer or multilayers comprises a resin composition containing a fluororesin having a fluorinated alkyl group in the molecule.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213157

(P2003-213157A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 0 9 C	1/64	C 0 9 C	1/64	4 J 0 3 7
	3/10		3/10	4 J 0 3 8
C 0 9 D	5/03	C 0 9 D	5/03	
	5/29		5/29	
	7/12		7/12	
審査請求 未請求 請求項の数9				〇L (全 14 頁) 最終頁に続く

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-13212(P2002-13212)

(22) 出願日 平成14年1月22日 (2002.1.22)

(71) 出願人 399054321

東洋アルミニウム株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号

(72) 発明者 高野 靖

奈良県大和高田市旭南町8-10 レオパレス21大和高田第8-150号

(72) 発明者 松藤 隆

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

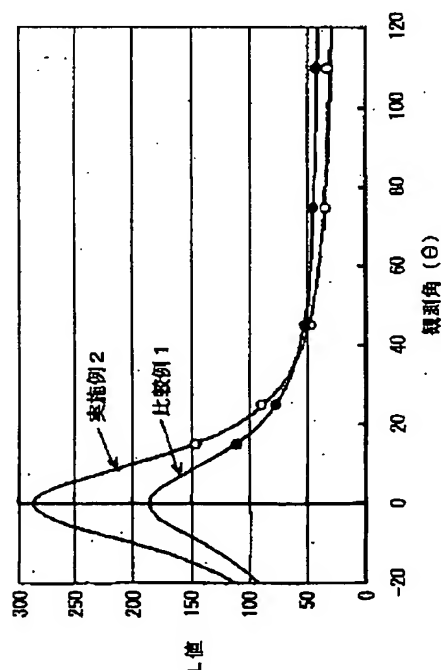
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタリック顔料、それを含む塗料組成物、粉体塗料組成物およびそれを含む塗膜

(57) 【要約】

【課題】 粉体塗料組成物において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与えるメタリック顔料を提供する。

【解決手段】 アルミニウム粒子を基体粒子とし、該アルミニウム粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜を形成したメタリック顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、分子内にフッ化アルキル基を有するフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなることを特徴とするメタリック顔料。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム粒子を基体粒子とし、該アルミニウム粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜を形成したメタリック顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、分子内にフッ化アルキル基を有するフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなることを特徴とするメタリック顔料。

【請求項 2】 アルミニウム粒子 100 質量部に対し、フッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなる被膜の含有量が 0.1～50 質量部の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のメタリック顔料。

【請求項 3】 フッ素系樹脂は、C1～C20 のアルキルアルコールの水素原子の一部もしくは全部がフッ素原子で置換されたフッ化アルキルアルコールのアクリル酸および／またはメタクリル酸エステルを単独重合もしくは共重合させて得られる樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のメタリック顔料。

【請求項 4】 フッ素系樹脂は、トリフルオロエチルメタクリレートおよび／またはパーフルオロオクチルエチルアクリレートを単独重合もしくは共重合させて得られる樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のメタリック顔料。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のメタリック顔料と、バインダとを含有する塗料組成物。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれかに記載のメタリック顔料と、熱硬化性樹脂粉体とを含む粉体塗料組成物。

【請求項 7】 熱硬化性樹脂粉体は、アクリル系樹脂またはポリエステル系樹脂を含有することを特徴とする請求項 6 に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 8】 熱硬化性樹脂粉体 100 質量部に対して、メタリック顔料を 1～40 質量部含有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 9】 請求項 6～8 のいずれかに記載の粉体塗料組成物により形成された塗膜であって、 $L^*a^*b^*$ 測色系による L 値と観測角 (θ) との相関を次式

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

により近似したとき、 β / α の値が 180 以上となることを特徴とする塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗膜に高輝度感を与えるメタリック顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、分子内にフッ化アルキル基を有するフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなる被膜を備えたメタリック顔料に関する。

【0002】 また、本発明は、上記のメタリック顔料を含有する塗料組成物、粉体塗料組成物および塗膜に関する。

【0003】

【従来の技術】 近年、粉体塗料組成物は、有機溶剤を使用しない低公害型塗料としての特徴が注目を集め、自動車部品、家庭電化製品、家具、工作機械、事務機器、建材、玩具などの多くの産業分野において需要が増加しつつある。

【0004】 粉体塗料組成物は一般に有機溶剤を使用しないため、有機溶剤に起因する環境問題や災害発生の原因とならないことから、地球環境および人間に優しい塗料組成物であるといえる。また、粉体塗料組成物においては、溶剤型塗料組成物のように塗装の際の飛散粘着による作業環境汚染もなく、比較的簡単に回収、清掃が可能である。さらに、水溶性塗料組成物の場合に発生する廃水処理問題も発生することがない。

【0005】 そして、粉体塗料組成物による塗装では 1 回の塗装で形成される塗膜が厚く、従来の溶剤型塗料組成物のように何度も重ね塗りをする必要がないため、塗装時間を短縮することができる。さらに、粉体塗料組成物は塗料組成物中に溶剤を含有しないため、塗膜中にピンホールを発生させることが少ないという利点も有している。

【0006】 さらに、粉体塗料組成物の塗装作業においては、オーバースプレーされた塗料組成物を回収して再使用することが可能であるため、塗料組成物の損失が著しく低減でき、塗装工程にかかるコストの削減につなげることができる。

【0007】 そして、従来は、粉体塗料組成物は、金属粉末などのメタリック顔料を含有しない粉体塗料組成物が大半であった。また、このような金属粉末を含有しない粉体塗料組成物においては、粉体塗料組成物の塗装性および塗膜特性は一般に良好であり、通常の溶剤型塗料組成物に対して大きく劣るということではなかった。

【0008】 ここで、近年、生活水準の向上に伴う消費者の美的意識の洗練から、自動車産業をはじめとする多くの産業分野において、美観に優れたメタリック調の塗膜の需要が高まりつつある。そして、このような消費者の要望に対応するために、意匠性の高いメタリック調塗膜を与える粉体塗料組成物、すなわちメタリック顔料を含有する粉体塗料である粉体メタリック塗料組成物が開発されており、いくつかの産業分野において積極的に導入が進められている。

【0009】 しかし、メタリック顔料を含有する粉体塗料組成物の場合には、メタリック顔料を塗膜の基材に対して平行に配列させることができないと、塗膜の色調が暗くなり、十分なメタリック感が得られないという欠点がある。そのため、このような粉体メタリック顔料組成物の有する欠点を克服するため、各方面で多くの研究開発努力がなされてきた。

【0010】 従来開発された粉体メタリック塗料組成物の製造方法としては、金属フレーク状顔料を溶融法によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練した後、粉碎な

どにより粉末化するメルトブレンド法、樹脂粉末とフレック状顔料を混合して塗装するドライブレンド法、表面に金属フレック状顔料を付着させた樹脂粉末を使用するボンデッド法などがある（特開昭51-137725号公報、特公昭57-35214号公報、特開平9-71734号公報、米国特許4,138,511号公報など）。

【0011】しかし、メルトブレンド法においては、混練工程やその後の粉碎などによる樹脂粉末の粒度調整工程でメタリック顔料の変形が生じやすい。そのため、この方法で製造された粉体メタリック塗料組成物を塗装して得られた塗膜の外観は十分に良好なものであるとはいえない。さらに、この製造方法においては、メタリック顔料としてアルミニウム粒子を用いた場合、粉碎工程においてアルミニウムの活性な表面が露出し、発火、粉塵爆発などの危険性が高くなるという問題がある。

【0012】また、ドライブレンド法では、メタリック顔料の変形は比較的生じがたいという利点がある。しかし、粉体塗料組成物を静電塗装により塗装する場合には、塗装時にメタリック顔料が帯電している必要があるため、アルミニウム粒子などの金属顔料をメタリック顔料として用いる場合には、あらかじめメタリック顔料の表面に樹脂をコーティングしておかねばならない。また、メタリック顔料と樹脂粉末の帯電率が異なるため、塗装時に樹脂粉末とメタリック顔料の分離現象が生じやすい。そのため、塗膜の意匠性が低下するとともに、塗布前後で粉体塗料組成物のメタリック顔料の含有率が変化するため、塗料を回収して使用すると色調が変化してしまい、塗料のリサイクルが事実上不可能であるという問題点がある。

【0013】さらに、ボンデッド法としては、ブラシポリッシャーによりメタリック顔料を樹脂粉末表面に付着させる方法や、メタリック顔料で被覆されたアルミナボールなどの分散メディアに樹脂粉末を接触せしめて、樹脂粉末にメタリック顔料を転写し結合させる方法などがある。この方法では、塗膜中へのメタリック顔料の導入率が安定しており、基材に付着せずに回収された粉体塗料組成物を再使用できるというメリットがある。

【0014】しかし、これらのボンデッド法では物理的なストレスによりメタリック顔料と樹脂粉末を圧着結合させているため、メタリック顔料の変形が生じやすく、優れたメタリック感がえられがたい。さらに、結合の強さが弱い場合、樹脂粉末同士の結合（ブロッキング）が生じがたいという利点がある反面、実際には粒度分布に幅があるメタリック顔料のすべてを樹脂粉末に結合させるのは困難であるため、樹脂粉末と結合しない遊離のメタリック顔料の粒子も多く残存する。

【0015】そして、遊離のメタリック顔料が多くなれば、付着効率の差から、塗料を回収して使用する場合に樹脂粉末とメタリック顔料の配合比が変わり、ドライブ

レンド法と同じく塗料回収後の再使用ができなくなる。さらに、メタリック顔料としてアルミニウム粒子などの金属顔料を用いる場合には、遊離のメタリック顔料が多く存在するため、発火、粉塵爆発などの危険も高くなる。

【0016】樹脂粉末とメタリック顔料の結合力が弱くなるのは、特にメタリック顔料の粒径が大きい場合に顕著であり、このような粒径の大きいメタリック顔料の使用によりはじめて達成される優れた光輝感や高い輝度は、これらの方法で得られたボンデッドアルミでは得られにくいという問題が生じる。

【0017】上記のように、粉体メタリック塗料の製造方法には種々の方法があるが、いずれの方法をもってしても色調的にもメタリック感、光輝感ともに十分満足のいく塗膜は得られていない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】以上のような見地より、塗膜のメタリック感、光輝感などが改善された粉体塗料組成物の開発が強く要請されているものの、そのような粉体塗料組成物は未だ開発されるに至っていない。

【0019】したがって、本発明の主な課題は、粉体塗料組成物において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与えるメタリック顔料を提供することである。

【0020】また、本発明の別の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与える塗料組成物を提供することである。同様に、本発明の他の課題は、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与える粉体塗料組成物を提供することである。

【0021】さらに、本発明のもう一つの課題は、優れたメタリック感および高輝度感を有する塗膜を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の問題点を解決するために、メタリック顔料の基体粒子として用いられるアルミニウム粒子の表面を被覆する樹脂組成物の組成についてさまざまな工夫を検討し、鋭意研究開発を重ねた。その結果、アルミニウム粒子の表面を分子内にフッ化アルキル基を有するフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物で被覆することにより、粉体塗料組成物において好適に使用可能であり、かつ塗膜に高輝度感を与えるメタリック顔料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0023】すなわち、本発明のメタリック顔料は、アルミニウム粒子を基体粒子とし、該アルミニウム粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜を形成したメタリック顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、分子内にフッ化アルキル基を有するフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0024】ここで、このアルミニウム粒子100質量

部に対し、このフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなる被膜の含有量は、0.1～50質量部の範囲であることが好ましい。また、このフッ素系樹脂は、C1～C20のアルキルアルコールの水素原子の一部もしくは全部がフッ素原子で置換されたフッ化アルキルアルコールのアクリル酸および／またはメタクリル酸エステルを単独重合もしくは共重合させて得られる樹脂であることが望ましい。

【0025】さらに、このフッ素系樹脂は、トリフルオロエチルメタクリレートおよび／またはパーフルオロオクチルエチルアクリレートを単独重合もしくは共重合させて得られる樹脂であることが推奨される。

【0026】また、本発明は、本発明のメタリック顔料と、バインダとを含有する塗料組成物を含む。さらに、本発明は、本発明のメタリック顔料と、熱硬化性樹脂粉体とを含む粉体塗料組成物を含む。

【0027】ここで、この熱硬化性樹脂粉体は、アクリル系樹脂またはポリエステル系樹脂を含有することが好ましい。さらに、この熱硬化性樹脂粉体100質量部に対して、本発明のメタリック顔料は、1～40質量部含有されていることが推奨される。

【0028】そして、本発明は、本発明の粉体塗料組成物により形成された塗膜であって、 $L^*a^*b^*$ 測色系によるL値と観測角(θ)との相関を次式

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

により近似したとき、 β/α の値が180以上となることを特徴とする塗膜を含む。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を示して本発明をより詳細に説明する。

【0030】＜メタリック顔料＞本発明のメタリック顔料は、アルミニウム粒子を基体粒子とし、該アルミニウム粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜を形成したメタリック顔料であって、該単層または複層の被膜の少なくとも一層は、分子内にフッ化アルキル基を有するフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0031】＜アルミニウム粒子＞本発明のメタリック顔料は、アルミニウム粒子を基体粒子とする。

【0032】ここで、本発明のメタリック顔料において基体粒子として用いるアルミニウム粒子（基体アルミニウム粒子とも呼称する）の材質は、純アルミニウムであることが好ましい。アルミニウムは、金属光沢に優れ、安価な上に比重が小さいため扱いやすいという優れた特質を有するからである。この場合、この純アルミニウムの純度は99.3質量%以上であることが特に好ましい。

【0033】また、基体アルミニウム粒子の材質は、純アルミニウムに限られるものではなく、主成分がアルミニウムである合金であってよい。この場合、この合金

の材質は、アルミニウムと、亜鉛、銅、ブロンズ、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属よりなる群から選ばれる一種以上の金属との合金であることが好ましい。

【0034】そして、基体アルミニウム粒子の形状は、特に限定されず、たとえば、粒状、板状、塊状、フレーク状（鱗片状）、などの種々の形状がありうるが、塗膜に優れた輝度感を与えるためには、フレーク状であることが好ましい。

【0035】また、基体アルミニウム粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、1 μ m以上であることが好ましく、特に3 μ m以上であることがより好ましい。また、この平均粒径は、100 μ m以下であることが好ましく、特に50 μ m以下であることがより好ましい。この平均粒径が1 μ m未満の場合には、製造工程での取り扱いが難しく、粒子は凝集しやすくなる傾向があり、この平均粒径が100 μ mを超えると、塗料として使用したときに塗膜表面が荒れて、好ましい意匠を実現できない場合がある。

【0036】さらに、基体アルミニウム粒子の平均厚みは、特に限定されるものではないが、0.01 μ m以上であることが好ましく、特に0.02 μ m以上であることがより好ましい。また、この平均厚みは、5 μ m以下であることが好ましく、特に2 μ m以下であることがより好ましい。この平均厚みが0.01 μ m未満の場合には、製造工程での取り扱いが難しく、粒子は凝集しやすくなる傾向があり、この平均厚みが5 μ mを超えると、塗膜の粒子感が目だったり、隠蔽力が不足して、好ましい意匠を実現できない場合がある。

【0037】基体アルミニウム粒子の平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュシーブ法、コールターカウンタ法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より体積平均を算出して求められる。平均厚みについては、基体アルミニウム粒子の隠蔽力と密度より算出される。

【0038】また、基体アルミニウム粒子の表面には、磨砕時に添加する磨砕助剤が吸着していてもよい。この磨砕助剤としては、たとえば、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、リシノール酸、エライジン酸、ゾーマリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸などの脂肪酸や、脂肪族アミン、脂肪酸アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などが挙げられる。

【0039】これらの粉砕助剤の吸着量は用途などにより異なり、特に限定されるものではないが、これらの粉砕助剤は基体アルミニウム粒子表面の不必要な酸化を抑制し、光沢を改善する効果を有する。これらの粉砕助剤の吸着量は基体アルミニウム粒子100質量部に対して2質量部未満であることが好ましい。2質量部以上の場合は、表面光沢が低下するおそれがある。

【0040】さらに、基体アルミニウム粒子は、その表面に着色顔料層もしくは干渉膜などを形成されていても

よい。このように着色顔料層もしくは干渉膜などを設けることにより、基体アルミニウム粒子を着色処理することができ、独特の意匠性を有する塗膜を形成することが可能になる。

【0041】ここで、この着色顔料層を設けるのに使用可能な着色顔料としては、特に限定されるものではないが、たとえば、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、トリフェニルメタンキノフタロン、アントラピリミジン、黄鉛、パールマイカ、透明パールマイカ、着色マイカ、干渉マイカ、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、アゾ顔料（アゾメチン金属錯体、縮合アゾなど）酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、縮合多環顔料、などが挙げられる。

【0042】また、この干渉膜を設ける方法としては、特に限定するものではないが、たとえば、基体アルミニウム粒子の表面に異種金属からなる薄膜をスパッタリングする方法などが挙げられる。そして、その際に用いられる異種金属としては、特に限定するものではないが、たとえば、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、チタン、アルミニウム、の他に、真鍮などの銅合金、ステンレス鋼などの鉄合金、ハステロイなどのニッケル合金などが挙げられる。

【0043】そして、基体アルミニウム粒子の製造方法は、特に限定されず、公知の方法で製造可能である。具体例としては、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、回転円盤法、メルトスピニング法などによりアルミニウム粉末、好ましくはアルミニウム球状粉を作製する工程と、公知のボールミル法でアルミニウム粉末を磨砕処理する工程とからなるアルミニウム粒子の製造方法が挙げられる。

【0044】＜フッ素系樹脂＞本発明に用いるフッ素系樹脂は、分子中にフッ化アルキル基を含有するフッ素系樹脂であることが必要である。

【0045】ここで、本発明に用いるフッ素系樹脂においては、フッ化アルキル基の存在部位は特に限定はされず、主鎖の一部もしくは全部であってもよく、側鎖の一部もしくは全部であってもよい。

【0046】本発明に用いるフッ素系樹脂が、フッ化アルキル基が主鎖の一部もしくは全部を構成するフッ素系樹脂である場合、このフッ素系樹脂の原料モノマーとしては、特に限定するものではないが、たとえば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンオキサライドなどが挙げられる。ここで、これらの原料モノマーは、単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組合わせて用いてもよく、さらには他の原料モノマーとともに用いてもよい。他の原料モノマーには、フッ素を含まない一般的な重合性原

料モノマーおよび架橋剤も含まれる。

【0047】本発明に用いるフッ素系樹脂が、フッ化アルキル基が側鎖の一部もしくは全部を構成するフッ素系樹脂である場合、このフッ素系樹脂の原料モノマーとしては、特に限定するものではないが、たとえば、パーフルオロアルキルアルコールのメタクリル酸エステル、パーフルオロアルキルアルコールのアクリル酸エステル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0048】また、これらの中でも、特にC1～C20のアルキルアルコールの水素原子の一部もしくは全部がフッ素原子で置換されたフッ化アルキルアルコールのアクリル酸および／またはメタクリル酸エステルを単独重合もしくは共重合させて得られる樹脂であることが好ましい。

【0049】ここで用いることのできる原料モノマーとしては、より具体的には、トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどが挙げられる。ここで、これらの原料モノマーは、単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組合わせて用いてもよく、さらには他の原料モノマーとともに用いてもよい。他の原料モノマーには、フッ素を含まない一般的な重合性原料モノマーおよび架橋剤も含まれる。

【0050】そして、本発明に用いるフッ素系樹脂のフッ素含有量は、10質量%以上であることが好ましく、特に20質量%以上であることがより好ましい。

【0051】このフッ素含有量が10質量%未満では本発明の効果が十分に発揮できないため十分な輝度感を有する塗膜が得られない傾向がある。また、このフッ素含有量が最大になるのは、本発明に用いるフッ素系樹脂がテトラフルオロエチレンの単独重合体である場合であり、この場合のフッ素含有量が76質量%なので、このフッ素含有量が76質量%を越す場合はない。

【0052】＜フッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなる被膜＞本発明に用いるフッ素系樹脂を含有する樹脂組成物からなる被膜（フッ素系被膜とも呼称する）は、本発明に用いるフッ素系樹脂のみを含有していてもよく、また本発明に用いるフッ素系樹脂に加えて他の樹脂組成物や各種添加剤などを含有していてもよい。

【0053】ここで、フッ素系被膜における本発明に用いるフッ素系樹脂の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、特に70質量%以上であることが特に好ましい。この含有量が50質量%未満の場合には、十分

な輝度が発現しない傾向がある。

【0054】また、基体アルミニウム粒子の表面に形成されるフッ素系被膜の量は、アルミニウム粒子100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、特に2.0質量部以上であることがより好ましい。また、この被膜の量は、50質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることが好ましい。この被膜の量が0.1質量部未満の場合には、被膜にピンホールが開きやすく、均一な被膜が得られ難い傾向があり、またメタリック顔料をドライブレンド法により粉体塗料組成物中に混合して粉体塗装した場合、メタリック顔料がガンに付着しやすく、スピットを発生させたりする傾向がある。この被膜の量が50質量部を超える場合には、被膜が厚すぎるためメタリック顔料からの反射光が散乱され塗膜の輝度が低下するおそれがある。

【0055】本発明のメタリック顔料は、アルミニウム粒子を基体粒子とし、該アルミニウム粒子の表面を被覆する単層または複層の被膜を形成したメタリック顔料である。すなわち、本発明のメタリック顔料においては、フッ素系被膜の単層のみによってその基体アルミニウム粒子の表面が被覆されていてもよく、またフッ素系被膜の層と、他の樹脂組成物の被膜の層との複層からなる被膜によってその基体アルミニウム粒子の表面が被覆されていてもよい。ただし、フッ素系被膜が最も外側の層であることが必要条件となる。

【0056】ここで、本発明のメタリック顔料においては、基体アルミニウム粒子表面とフッ素系被膜の層とが直接接触していてもよいし、基体アルミニウム粒子表面とフッ素系被膜の層との間に必要に応じて他の樹脂組成物の被膜の層を設けてもよい。たとえば、基体アルミニウム粒子の表面に対して、耐薬品性に優れたバリアー性の高い樹脂組成物の被膜で第1層目の被覆を行い、さらにその上に第2層目としてフッ素系被膜の層を被覆することも可能である。

【0057】上記のようにして、基体アルミニウム粒子を多層被膜により被覆した本発明のメタリック顔料を用いることにより、塗膜に優れた光輝感などを与えると同時に、他の優れた付加的特徴を付与することもできる。たとえば、基体アルミニウム粒子表面とフッ素系被膜の層との間にポリブタジエン/アクリル系架橋剤共重合体樹脂の被膜の層を設けて基体アルミニウム粒子の被覆をした場合は、本発明のメタリック顔料の耐薬品性、耐水性、耐侯性（経時安定性）などを向上させることができる。

【0058】基体アルミニウム粒子の表面にフッ素系被膜の層を被覆させる方法としては、金属粒子の表面に均一な樹脂組成物の被膜を形成させることができる方法であれば、特に限定されず、公知の方法を使用することができる。

【0059】たとえば、基体アルミニウム粒子を有機溶

剤中に分散させてスラリーを得る工程と、得られたスラリー中に本発明に用いるフッ素系樹脂の原料モノマーを添加して反応溶液を得る工程と、得られた反応溶液を不活性ガス雰囲気中で加熱しながらアゾビスイソブチロニトリル（「AIBN」とも略記する）、過酸化ベンゾイルなどの重合開始剤を添加することにより原料モノマーを重合させて基体アルミニウム粒子の表面に本発明に用いるフッ素系樹脂を析出させる工程とからなる基体アルミニウム粒子の被覆方法などが挙げられる。

10 【0060】上記の基体アルミニウム粒子の被覆方法において、基体アルミニウム粒子を分散させる溶剤は、特に限定するものではないが、本発明に用いるフッ素系樹脂を溶解しない溶剤が好ましい。たとえば、イソパラフィン系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、ブタノール、グリセリン、ポリプロピレングリコールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。また、これらの溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

20 【0061】これらの溶剤の使用量は、基体アルミニウム粒子100質量部に対し、300質量部以上であることが好ましく、特に400質量部以上であることがより好ましい。また、この使用量は1200質量部以下であることが好ましく、特に800質量部以下であることがより好ましい。この使用量が300質量部未満では、反応液の粘度が高くなりすぎ、反応成分が均一に拡散することが難しくなる傾向があり、この使用量が1200質量部を超えると、モノマー濃度が減少し、反応時間を長くしても未反応モノマーを多量に残存させてしまう傾向がある。

30 【0062】また、上記の基体アルミニウム粒子の被覆方法において用いられる重合開始剤は、特に限定されず、一般にラジカル発生剤として知られているものを用いることができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、などのパーオキシド類、およびアゾビスイソブチロニトリル（「AIBN」とも略記する）のようなアゾ化合物などが挙げられる。

40 【0063】ここで、重合開始剤の配合量は、フッ素系被膜100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、特に0.5質量部以上であることがより好ましい。また、この配合量は、10質量部以下であることが好ましく、特に8質量部以下であることがより好ましい。この配合量が0.1質量部未満の場合には、重合反応が進まず予定する量の被膜が形成されないという問題が生じることがあり、この配合量が10質量部を超え

ると、重合が急激に進み、生成重合体の基体アルミニウム粒子への吸着が追いつかず、遊離のポリマー粒子を生成し、系全体の粘性が急激に上昇し、場合によっては凝固してしまう傾向がある。

【0064】そして、上記の基体アルミニウム粒子の被覆方法において、重合反応の温度は使用する開始剤の種類によって規定される。開始剤の半減期は温度によって一義的に決まり、開始剤の半減期が5分以上になるような温度が好ましく、特に15分以上になる温度がより好ましい。また、この温度は開始剤の半減期が20時間以下になるような温度が好ましく、特に10時間以下になるような温度がより好ましい。たとえばAIBNを開始剤として用いる場合、半減期は60、70、80、90℃でそれぞれ22、5、1.2、0.3時間であり、70～90℃がより好ましい温度範囲となる。この反応温度が好ましい温度範囲未満の場合には、重合反応がなかなか進まないという問題が生じる場合があり、この反応温度が好ましい温度範囲を超えると、重合反応が急激に進み、生成重合体の基体アルミニウム粒子への吸着が追いつかず、遊離のポリマー粒子を生成し、系全体の粘性が急激に上昇し、場合によっては凝固してしまう傾向がある。

【0065】また、基体アルミニウム粒子の表面にフッ素系被膜の層を被覆させる方法としては、上記の基体アルミニウム粒子の被覆方法に限定されず、他にも、本発明に用いるフッ素系樹脂組成物の良溶媒と貧溶媒の沸点の違いを利用して、基体アルミニウム粒子の表面に本発明に用いるフッ素系樹脂組成物を析出させる方法などを用いることもできる。

【0066】たとえば、下記のような方法により、基体アルミニウム粒子の表面にフッ素系被膜の層を被覆させることができる。

【0067】第一工程：まず本発明に用いるフッ素系樹脂組成物の良溶媒と貧溶媒の混合溶媒（ただし、本発明のフッ素系樹脂組成物が溶解する組成にしておく必要がある）に本発明のフッ素系樹脂組成物を溶解させる。このとき良溶媒と貧溶媒は、良溶媒の沸点が貧溶媒の沸点より低い組み合わせとする。そして、この溶液に基体アルミニウム粒子を分散させてスラリーを得る。

【0068】第二工程：次に基体アルミニウム粒子を分散させて得たスラリーを加熱し、低沸点溶媒である良溶媒を選択的に留去し、スラリーの溶媒組成を本発明に用いるフッ素系樹脂組成物が析出する組成に変化させ、基体アルミニウム粒子の表面に本発明に用いるフッ素系樹脂組成物を析出させる。

【0069】ここで、この方法を用いる時は、沸点差の大きい溶媒の組み合わせを選択することが好ましい。また、この方法は上記の方法とは異なり、重合反応を伴わず、重合に伴う設備を必要としないという利点がある。

【0070】＜塗料組成物＞本発明の塗料組成物は、本

発明のメタリック顔料と、バインダとを含有する。

【0071】ここで、本発明の塗料組成物は、粉体塗料組成物に限定されるものではなく、溶剤を含む一般的な溶剤型塗料組成物であってもよく、水を含む水性塗料組成物であってもよい。

【0072】また、本発明の塗料組成物において用いるバインダは、特に限定されず、一般にメタリック顔料を含む塗料組成物に用いられるバインダを、好適に使用可能である。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、自然乾燥により硬化するラッカー、2液型ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、などが挙げられ、透明な樹脂であれば、さらに好ましい。ここで、これらのバインダは、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0073】また、本発明の塗料組成物が溶剤を含有する場合には、溶剤の組成は特に限定されず、一般的にメタリック顔料を含む塗料組成物に用いられる溶剤を使用可能である。具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、などの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、などの芳香族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素との混合溶剤、クロルベンゼン、トリクロルベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、などのハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、などのアルコール類、n-プロパノン、2-ブタノン、などのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、などのエステル類からなる溶剤、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、などのエーテル類からなる溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、二種以上混合して用いるのが好ましく、溶剤の組成は、塗料用バインダに対する溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性、などを考慮して決定される。

【0074】また、本発明の塗料組成物は、本発明のメタリック顔料以外に着色顔料などを含まなくても独特の色彩をもち、同時に優れた輝度感を示す塗膜を得ることができるが、他の着色顔料を共に含有してもよい。その場合は、本発明のメタリック顔料単独では得られない、多様な色調を付与することができる。

【0075】また、本発明の塗料組成物において、本発明のメタリック顔料以外に使用可能な着色顔料は、特に限定されず、一般にメタリック顔料を含む塗料組成物に用いられる着色顔料を使用可能である。具体例としては、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラビリジン、酸化チタン、酸化鉄、亜鉛華、コ

バルトブルー、群青、黄鉛、カーボンブラック、パールマイカ、などが挙げられる。

【0076】また、本発明の塗料組成物には、必要に応じて塗膜の多様な色彩および優れた輝度感を損なわない程度において、分散剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤、カップリング剤、可塑剤、抗酸化剤、艶出し剤、合成保存剤、潤滑剤、フィラー、などの各種添加剤を加えることができる。

【0077】＜粉体塗料組成物＞本発明の粉体塗料組成物は、本発明のメタリック顔料と、熱硬化性樹脂粉体とを含む。

【0078】ここで、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体は、特に制限されず、加熱により熔融し、その後速やかに硬化する樹脂を含む樹脂組成物の粉体であり、かつ本発明のメタリック顔料のフッ素系被膜に影響を及ぼさない熱硬化性樹脂粉体を用いることができる。

【0079】すなわち、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体としては、粉体塗装用の公知の熱硬化性樹脂粉体を特に好適に用いることができる。具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などを含む樹脂組成物の粉体が挙げられる。

【0080】また、本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて硬化剤、分散剤などを添加してもよい。

【0081】ここで、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る硬化剤としては、特に限定されず、公知の硬化剤を使用することができる。具体例としては、アミン、ポリアミド、ジシアンジアミド類、イミダゾール類、カルボン酸ジヒドラジド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、アミノ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、プリミド、エポキシ樹脂、その他の二塩基酸類、イミダゾリン類、ヒドラジド類、イソシアネート化合物などが挙げられる。また、これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。さらに、これらの硬化剤は、必要に応じて硬化促進剤と併用することもできる。

【0082】そして、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体に添加し得る分散剤としては、特に限定されず、公知の分散剤を使用することができる。具体例としては、リン酸エステル類、アミン類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などの界面活性剤が挙げられる。また、これらの分散剤は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0083】さらに、本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体には、必要に応じて、上記以外にも、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクなどの各種充填材、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの各種流動性調整剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、アゾ顔料、縮合多環類顔料など

の各種着色剤、アクリルオリゴマー、シリコンなどの各種流展剤、ベンゾインなどの各種発泡防止剤、さらには、ワックス類、カップリング剤類、酸化防止剤、磁性粉などをはじめとする各種添加剤および各種機能性材料が添加されていてもよい。

【0084】ここで、本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体の平均粒径は、特に限定するものではないが、5 μm 以上であることが好ましく、特に15 μm 以上であることがより好ましい。また、この平均粒径は100 μm 以下であることが好ましく、特に60 μm 以下であることがより好ましい。この平均粒径が5 μm 未満の場合には、粉体塗装を行う際に均一な粉塵化が困難になり、樹脂の塊が塗板に付着し平滑性が失われる場合がある。また、この平均粒径が100 μm を超える場合は、粉体塗装塗膜の表面の平滑性が阻害され、良好な外観が得られないおそれがある。

【0085】また、本発明の粉体塗料組成物においては、本発明に用いる熱硬化性樹脂粉体100質量部に対して、本発明のメタリック顔料の含有量は1質量部以上であることが好ましく、特に2質量部以上であることがより好ましい。また、この含有量は40質量部以下であることが好ましく、特に20質量部以下であることがより好ましい。この含有量が1質量部未満の場合には、十分なメタリック感および輝度感が得られないおそれがあり、基材を隠蔽するために塗膜厚を大きくしなければならぬ傾向がある。また、この含有量が40質量部を超える場合は、コストアップになるとともに、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなる傾向がある。

【0086】本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体を製造する方法としては、特に限定するものではないが、たとえば、下記のような方法により、本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体を製造することができる。

【0087】具体的には、まず、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などの樹脂および必要に応じて添加する硬化剤、分散剤、充填剤などの原材料を用意し、これらをまずミキサー、ブレンダーなどを用いてドライブレンドする。次に、ニーダーなどによりドライブレンドした原材料を熔融混練し、冷却する。続いて、機械式または気流式の粉砕機を用いて冷却済みの熔融混練物を粉砕する。そして、粉砕した熔融混練物を気流式分級機により分級して、本発明の熱硬化性樹脂粉末を得る。

【0088】本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体と本発明のメタリック顔料の混合方法については、特に限定されず、公知の方法を使用することができる。たとえば、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの高速ミキサー、ブレンダーなどを用いて混合する方法などが好ましい具体例として挙げられる。

【0089】本発明の粉体塗料組成物においては、本発明のメタリック顔料、本発明の粉体塗料組成物に用いる

熱硬化性樹脂粉体の他にも、必要に応じて着色顔料などを添加してもよい。たとえば、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンイエロー、カーボンブラック、ペリレン、アゾレーキなどの有機顔料、酸化鉄、酸化チタン、コバルトブルー、亜鉛華、群青、酸化クロム、マイカ、黄鉛などの無機顔料が挙げられる。また、これらの着色顔料は、一種または二種以上を用いることができる。

【0090】また、本発明の粉体塗料組成物においては、本発明のメタリック顔料、本発明の粉体塗料組成物に用いる熱硬化性樹脂粉体の他にも、必要に応じて、紫外線吸収剤、静電気除去剤、分散剤、酸化防止剤、艶出し剤、界面活性剤、合成保存剤、潤滑剤、可塑剤、硬化剤、フィラー（強化材）などを添加することもできる。

【0091】＜粉体塗料組成物の塗装方法＞本発明の粉体塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されず、一般に粉体塗料組成物の塗装の際に用いられる塗装方法が使用可能であるが、たとえば、あらかじめ被塗装材（基材とも呼称する）の表面をブラスト処理、化成処理などの公知の処理を施した上で粉体塗料組成物を付着させ、その後、焼付けにより加熱硬化させる塗装方法などが好ましい。

【0092】ここで、本発明の粉体塗料組成物の基材は、特に制限されないが、本発明の粉体塗料組成物の塗装後の焼付けにより変形、変質などが発生しない材質からなる基材が好ましい。たとえば、公知の鉄、銅、アルミニウム、チタンなどの金属および各種合金などを材質とする基材が好ましいものとして挙げられる。

【0093】また、本発明の粉体塗料組成物を基材の表面に付着させる方法としては、流動浸漬法、静電粉体塗装法が適用できるが、静電粉体塗装法が塗着効率に優れ、より好ましい。静電粉体塗装の方法には、コロナ放電方式、摩擦帯電方式などの公知の方法を用いることができる。

【0094】本発明の粉体塗料組成物を焼付けて加熱硬化させる際の加熱温度は、用いる熱硬化性樹脂粉末の種類に応じて適宜設定できるが、通常は120℃以上であることが好ましく、特に150℃以上であることがより好ましい。また、この加熱温度は230℃以下であることが好ましく、特に200℃以下であることがより好ましい。この加熱温度が120℃未満の場合には、架橋反応（硬化）が十分に進行せず、希望の塗膜物性が得られない傾向があり、この加熱温度が230℃を超えると、樹脂が黄変したり脆化するという傾向がある。

【0095】本発明の粉体塗料組成物を焼付けて加熱硬化させる際の加熱時間は、用いる熱硬化性樹脂粉末の種類および加熱温度に応じて適宜設定できるが、通常は5分間以上であることが好ましく、特に10分間以上であることがより好ましい。また、この加熱時間は、40分間以下であることが好ましく、特に30分間以下である

ことが好ましい。この加熱時間が5分間未満の場合には、架橋反応（硬化）が十分に進行せず、希望の塗膜物性が得られない傾向があり、この加熱時間が40分間を超えると、樹脂が黄変したり脆化するという傾向がある。

【0096】＜塗膜＞本発明の塗膜は、本発明の粉体塗料組成物により形成された塗膜であって、 $L^*a^*b^*$ 測色系によるL値と観測角（ θ ）との相関を次式

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

により近似したとき、 β / α の値が180以上となることを特徴とする。

【0097】ここで、本発明の塗膜の厚みは、特に限定するものではないが、通常5 μ m以上であることが好ましく、特に10 μ m以上であることがより好ましい。また、この厚みは200 μ m以下であることが好ましく、特に150 μ m以下であることがより好ましい。この厚みが5 μ m未満の場合には、均一に塗装できない（色ムラが発生したりピンホールが開く）という傾向があり、1回の塗装で厚みのある塗膜が得られるという粉体塗装の利点が生かされないおそれがある。この厚みが200 μ mを超えると、塗料使用量が増えコストアップになるだけで実用上の価値がなくなるという傾向がある。

【0098】また、本発明の塗膜中の基体アルミニウム粒子の含有量は、特に限定するものではないが、通常1質量%以上であることが好ましく、特に2質量%以上であることがより好ましい。また、この含有量は20質量%以下であることが好ましく、特に10質量%以下であることがより好ましい。この含有量が1質量%未満の場合には、隠蔽不能になるという傾向があり、この含有量が20質量%を超えると、塗面の平滑性が極端に失われる傾向がある。

【0099】そして、本発明の塗膜の輝度感は、評価パラメータ β / α を用いて評価されるが、この β / α は次の式（1）から導かれる。

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma \cdots \text{式（1）}$$

なお、式（1）において、Lは分光光度計（商品名「X-Rite MA68」X-Rite社製）を用いて観測角 θ で測色した明度指数（CIEが1976年に定めた均等色空間にもとづく測色系である $L^*a^*b^*$ 測色系）、 θ は観測角、 α 、 β および γ は定数である。

【0100】ここで、観測角（ θ ）とは、塗板面に対し45°の角度で入射光（測定光）を照射したときの正反射位置を0°（基準）とし、塗板の法線側を正の値とする角度である。

【0101】また、式（1）の第1項目は、観測角 θ に依存するメタリック特有の指向性散乱に対応し、第2項目は、観測角 θ に依存しない等方性散乱に対応するものである。視覚輝度は指向性散乱の正反射位置（ $\theta = 0$ ）でのL値、すなわち β / α に良く相関するため、 β / α を輝度感の評価パラメータとして使用している。

【0102】 β/α の算出に関しては、まず α 、 β および γ を決定する必要がある。本発明では、まず観測角 θ が15度、25度、45度、75度および110度における実測L値を測定し、それら θ およびL値の関係が式(1)に従うものと仮定して、最小二乗法で α 、 β および γ を決定する。

【0103】後述の実施例2および比較例1の塗膜を用いて図1を用いて説明すると、図1に示すように、上記の式(1)が描く曲線において、できるだけこの曲線が実測値上を通るような α 、 β および γ を求める。そのため、 α 、 β および γ に仮数を代入して、計算値と実測L値の残差平方和が最小となるような、 α 、 β および γ の解をソルバーで決定するという操作を行う。

【0104】そして、本発明の塗膜が、基体アルミニウム粒子の材質として純アルミニウムを使用した本発明のメタリック顔料を含み、着色顔料などを含まない本発明の粉体塗料組成物を用いて形成した塗膜（シルバーメタリック調塗膜とも呼称する）である場合には、この塗膜の輝度感を表わす評価パラメータ β/α は、 $\beta/\alpha \geq 180$ の式を満たすことが望ましく、特に200以上であることがより好ましい。

【0105】上記のようにして得られる本発明のメタリック顔料、塗料組成物、粉体塗料組成物および塗膜は、多くの産業分野における塗装に適用可能であり、たとえば、自動車などの車体、事務用品、家庭用品、スポーツ用品、農薬材料、電気製品などの塗装に好適に利用される。

【0106】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0107】＜実施例1＞まず、アルミニウムフレークのペーストであるメタリック顔料ペースト（商品名7640NS、東洋アルミニウム（株）製）の揮発性分をイソパラフィンで置換したペースト（不揮発性分66.9%）179.4質量部を、612.8質量部のイソパラフィンに分散させた。

【0108】次いで、これにトリフルオロエチルメタクリレート（商品名M-3F、共栄社化学（株）製）21.6質量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名TMP-3A、大阪有機化学（株）製）2.4質量部とを添加し、攪拌しながら80℃に加温した。

【0109】続いて、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.7質量部を添加し、80℃にて20hr反応させた。

【0110】そして、得られた分散液は濾過、洗浄した後、ヘキサンで溶媒置換して自然乾燥させ粉体化し、150 μ mのスクリーンを通過したものをメタリック顔料（I）とした。メタリック顔料（I）のフッ素系被膜の含有量は、基体アルミニウム粒子100gに対して1

5.0gであった。

【0111】次に、ポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur PE 785-900、久保孝ペイント（株）製）100質量部と、メタリック顔料（I）6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（I）を製造した。

【0112】さらに、粉体塗料組成物（I）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、190℃で20分間焼き付けることにより、膜厚58 μ mの塗板（I）を作成した。

【0113】＜実施例2＞まず、アルミニウムフレークのペーストであるメタリック顔料ペースト（商品名7640NS、東洋アルミニウム（株）製）の揮発性分をイソパラフィンで置換したペースト（不揮発性分66.9%）179.4質量部を、615.4質量部のイソパラフィンに分散させた。

【0114】次いで、これにパーフルオロオクチルエチルアクリレート（商品名FA-108、共栄社化学（株）製）21.6質量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名TMP-3A、大阪有機化学（株）製）2.4質量部とを添加し、攪拌しながら80℃に加温した。

【0115】続いて、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.7質量部を添加し、80℃にて15hr反応させた。

【0116】そして、得られた分散液は濾過、洗浄した後、ヘキサンで溶媒置換して自然乾燥させ粉体化し、150 μ mのスクリーンを通過したものをメタリック顔料（II）とした。メタリック顔料（II）のフッ素系被膜の含有量は、アルミニウム粒子100gに対して17.4gであった。

【0117】次に、ポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur PE 785-900、久保孝ペイント（株）製）100質量部と、メタリック顔料（II）6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（II）を製造した。

【0118】さらに、粉体塗料組成物（II）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、190℃で20分間焼き付けることにより、膜厚62 μ mの塗板（II）を作成した。

【0119】＜実施例3＞まず、アルミニウムフレークのペーストであるメタリック顔料ペースト（商品名1440YL、東洋アルミニウム（株）製）の揮発性分をイソパラフィンで置換したペースト（不揮発性分70.0%）171.4質量部を、622.6質量部のイソパラフィンに分散させた。

【0120】次いで、これにパーフルオロオクチルエチルアクリレート（商品名FA-108、共栄社化学（株）製）21.6質量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名TMP-3A、大阪有機化学（株）製）2.4質量部とを添加し、攪拌しながら80℃に加温した。

【0121】続いて、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.7質量部を添加し、80℃にて15hr反応させた。

【0122】そして、得られた分散液は濾過、洗浄した後、ヘキサンで溶媒置換して自然乾燥させ粉体化し、150μmのスクリーンを通過したものをメタリック顔料（III）とした。メタリック顔料（III）のフッ素系被膜の含有量は、アルミニウム粒子100gに対して16.7gであった。

【0123】次に、ポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur PE 785-900、久保孝ペイント（株）製）100質量部と、メタリック顔料（III）6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（III）を製造した。

【0124】さらに、粉体塗料組成物（III）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、190℃で20分間焼き付けることにより、膜厚73μmの塗板（III）を作成した。

【0125】＜実施例4＞まず、アルミニウムフレークのペーストであるメタリック顔料ペースト（商品名7160N、東洋アルミニウム（株）製）の揮発性分をイソパラフィンで置換したペースト（不揮発性分53.8%）187.5質量部を、584.5質量部のイソパラフィンに分散させた。

【0126】次いで、これにパーフルオロオクチルエチルアクリレート（商品名FA-108、共栄社化学（株）製）21.6質量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名TMP-3A、大阪有機化学（株）製）2.4質量部とを添加し、攪拌しながら80℃に加温した。

【0127】続いて、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.7質量部を添加し、80℃にて18hr反応させた。

【0128】そして、得られた分散液は濾過、洗浄した後、ヘキサンで溶媒置換して自然乾燥させ粉体化し、150μmのスクリーンを通過したものをメタリック顔料（IV）とした。メタリック顔料（IV）のフッ素系被膜の含有量は、アルミニウム粒子100gに対して21.5gであった。

【0129】次に、ポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur PE 785-900、久保孝

ペイント（株）製）100質量部と、メタリック顔料（IV）6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（IV）を製造した。

【0130】さらに、粉体塗料組成物（IV）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、190℃で20分間焼き付けることにより、膜厚51μmの塗板（IV）を作成した。

【0131】＜実施例5～8＞実施例5～8においては、実施例1～4で製造したメタリック顔料（I）～（IV）を用いて、以下の実験を実施した。

【0132】アクリル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur AC 793-N、久保孝ペイント（株）製）100質量部と、メタリック顔料（I）～（IV）6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（V）～（VIII）を製造した。

【0133】さらに、粉体塗料組成物（V）～（VIII）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、150℃で20分間焼き付けることにより、膜厚55～78μmの塗板（V）～（VIII）を作成した。

【0134】＜比較例1～3＞比較例1～3においては、実施例1～4で製造したメタリック顔料（I）～（IV）の代わりに、それぞれ次の市販のメタクリル酸エステル系樹脂被覆メタリック顔料（PCF7640、PCF1440、PCF7160、東洋アルミニウム（株）製）を用いて、以下の実験を実施した。

【0135】なお、PCF7640、PCF1440、PCF7160の樹脂被覆量は、基体アルミニウム粒子100gに対して、それぞれ13.3g、7.5g、16.5gである。

【0136】すなわち、比較例1～3においては、ポリエステル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur PE 785-900、久保孝ペイント（株）製）100質量部と、それぞれPCF7640、PCF1440またはPCF7160各6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（IX）～（XI）を製造した。

【0137】さらに、粉体塗料組成物（IX）～（XI）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、190℃で20分間焼き付けることにより、膜厚55～82μmの塗板（IX）～（XI）を作成した。

【0138】＜比較例4～6＞比較例4～6においても、比較例1～3と同様に、実施例1～4で製造したメタリック顔料（I）～（IV）の代わりに、それぞれ次

の市販のメタクリル酸エステル系樹脂被覆メタリック顔料（PCF7640、PCF1440、PCF7160、東洋アルミニウム（株）製）を用いて、以下の実験を実施した。

【0139】すなわち、比較例4～6においては、アクリル系熱硬化性樹脂粉体（商品名Teodur AC 793-N、久保孝ペイント（株）製）100質量部と、それぞれPCF7640、PCF1440またはPCF7160各6質量部とを混合して、それぞれ粉体塗料組成物（XII）～（XIV）を製造した。

【0140】さらに、粉体塗料組成物（XII）～（XIV）を、コロナ放電式静電粉体塗装機（MXR-100VT-mini、松尾産業（株）製）を用いて、印加電圧80kVの条件で、素材：ブリキ板、サイズ：100×200mmである基板に塗装し、150℃で20分間焼き付けることにより、膜厚48～75μmの塗板（XII）～（XIV）を作成した。

【0141】＜特性分析および性能評価＞実施例1～8、比較例1～6で作製したメタリック顔料（I）～（IV）および塗板に形成された塗膜について、メタリック顔料のフッ素系被膜の含有量、塗膜中の基体アルミニウム粒子の含有量およびの塗膜の輝度感を、下記の試験方法に基づいて特性分析または性能評価した。結果を表1および表2に示す。

【0142】（i）メタリック顔料のフッ素系被膜の含有量測定法

重量法（酸溶解重量法）を用いて測定を行なった。

【0143】具体的には、サンプルを秤量した後、酸でアルミニウム成分を溶解し、次いで濾過で酸を除去し、残留したフッ素系被膜樹脂を純水で十分に洗浄した後乾燥させて、その重量を測定した。

【0144】（ii）塗膜中の基体アルミニウム粒子の含有量測定法

重量法（NMP溶解重量法）を用いて測定を行なった。

【0145】具体的には、塗装時には同時に複数枚の塗板を塗装し、その中の一枚を焼付けず、表面に付着した塗料を削り落として粉末状サンプルとした。そして、この焼付け前のサンプルを分析し、他の焼付けた塗膜のアルミニウム含有量とした。焼付けによってアルミニウム含有量が増加することはないからである。

【0146】粉末状サンプルの分析方法としては、粉末状サンプルを秤量した後、N-メチルピロリドン（NMP）で熱硬化性樹脂成分を溶解し、次いで濾過でNMPを除去し、残留した基体アルミニウム粒子（含樹脂被膜）を純水で十分に洗浄した後乾燥させて、その重量を測定した。フッ素系樹脂被膜はNMPには溶解しないの

で、上記の方法で測定したフッ素系被膜の含有量から基体アルミニウム粒子分を換算する。

【0147】（iii）塗膜の輝度感の評価法

まず、変角測色計（X-Rite社製「X-Rite MA-68」）による観測角 θ が15度、25度、45度、75度および110度における、塗板に形成された塗膜の実測L値を測定した。次いで、この測定値から次の式（1）に基づいて β/α の値を計算して、塗膜の輝度感を評価した。なお、 β/α が大きいほうが輝度感が良好である。

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma \cdots \text{式 (1)}$$

なお、式（1）において、Lは分光光度計（商品名「X-Rite MA68」X-Rite社製）を用いて観測角 θ で測色した明度指数（CIEが1976年に定めた均等色空間にもとづく測色系である $L^*a^*b^*$ 測色系）、 θ は観測角、 α 、 β および γ は定数である。

【0148】ここで、 β/α の算出に関しては、まず α 、 β および γ を決定する必要がある。つまり、まず観測角 θ が15度、25度、45度、75度および110度における実測L値を測定し、それら θ およびL値の関係が式（1）に従うものと仮定して、最小二乗法で α 、 β および γ を決定する。

【0149】また、表1および表2には、上記の（i）～（iii）の評価項目に加えて、実施例1～8、比較例1～6で使用した基体アルミニウム粒子の商品名およびその平均粒径（D50）、メタリック顔料の被膜を構成する樹脂組成物に含まれる樹脂の種類またはその樹脂の原料モノマーの種類、粉体塗料組成物に用いた熱硬化性樹脂粉体の種類なども同様に示した。

【0150】なお、表1および表2において、塗膜中のアルミニウム含有量は、メタリック顔料の被膜を構成する樹脂組成物の量を差し引いた金属アルミニウムの量のみで表している。

【0151】そして、表1および表2の*1において、メタリック顔料の樹脂被覆量は、基体アルミニウム粒子100質量部に対する樹脂の質量部で表わされている。

【0152】また、市販品であるメタクリル酸エステル系樹脂被覆メタリック顔料（PCF7640、PCF1440、PCF7160、東洋アルミニウム（株）製）の被膜を構成する樹脂組成物に含まれるメタクリル酸エステル系樹脂の含有量は、これらの商品の製造メーカーである東洋アルミニウム（株）の製品データから知得したものである。

【0153】

【表1】

メタリック顔料、粉体塗料組成物および塗膜の組成、特性分析および性能評価

	組成および特性分析						特性分析および性能評価	
	粉体塗料組成物						塗板	
	メタリック顔料					熱硬化性樹脂粉体	塗膜	
	メタリック顔料 No.	アルミニウム粒子の種類	平均粒径 D50 (μm)	被覆樹脂の種類	樹脂被覆量*1		アルミニウム含有量 (質量%)	β/α
実施例 1	I	7640NS	19.4	M-3F	14.5	Teudor PE 785-900	4.4	246
実施例 2	II			FA-108	17.4		3.7	262
実施例 3	III				16.7		4.4	220
実施例 4	IV				21.5		1.8	205
実施例 5	I	7640NS	19.4	M-3F	14.5	Teudor AC 793-N	3.5	238
実施例 6	II			FA-108	17.4		3.2	264
実施例 7	III				16.7		4.9	217
実施例 8	IV				21.5		2.2	205

【0154】

【表 2】

メタリック顔料、粉体塗料組成物および塗膜の組成、特性分析および性能評価

	組成および特性分析						特性分析および性能評価	
	粉体塗料組成物						塗板	
	メタリック顔料					熱硬化性樹脂粉体	塗膜	
	メタリック顔料の種類	アルミニウム粒子の種類	平均粒径 D50 (μm)	被覆樹脂の種類	樹脂被覆量*1		アルミニウム含有量 (質量%)	β/α
比較例 1	PCF7640	7640NS	19.4	メタクリル酸エステル系樹脂	13.3	Teudor	3.7	147
比較例 2	PCF1440	1440YL	33.6		7.5	PE	4.9	160
比較例 3	PCF7160	7160N	14.8		16.5	785-900	2.3	120
比較例 4	PCF7640	7640NS	19.4		13.3	Teudor	4.0	128
比較例 5	PCF1440	1440YL	33.6		7.5	AC	5.4	125
比較例 6	PCF7160	7640NS	19.4		16.5	793-N	3.0	98

【0155】表1および表2に示す結果から、実施例1～8の全ての場合において、本発明のメタリック顔料を含む粉体塗料組成物を用いた塗膜の輝度感は、使用した基体アルミニウム粒子の平均粒径や熱硬化樹脂粉体の種類に関わらず、比較例1～6に示される従来型の樹脂被覆型メタリック顔料を含む粉体塗料組成物を用いた塗膜の輝度感よりも明らかに高いことが分かる。

【0156】また、一般的には、輝度感の評価パラメータであるβ/α値は、塗膜中のアルミニウム含有量が多くなると高くなるが、表1および表2の結果を見ると、上記の輝度感の差が塗膜中のアルミニウム含有量の違いに起因するものではないことがわかる。

【0157】よって、上記の輝度感の差は、基体アルミニウム粒子を被覆する被膜を構成する樹脂組成物の違いに起因するものであることがわかる。

【0158】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と

均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0159】

【発明の効果】上記の結果から、本発明のメタリック顔料は、粉体塗料組成物において好適に使用可能であり、かつ塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与えるメタリック顔料であるといえる。

【0160】また、本発明の塗料組成物は、本発明のメタリック顔料を含有し、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与える塗料組成物であるといえる。同様に、本発明の粉体塗料組成物は、本発明のメタリック顔料を含有し、塗膜に優れたメタリック感および高輝度感を与える粉体塗料組成物であるといえる。

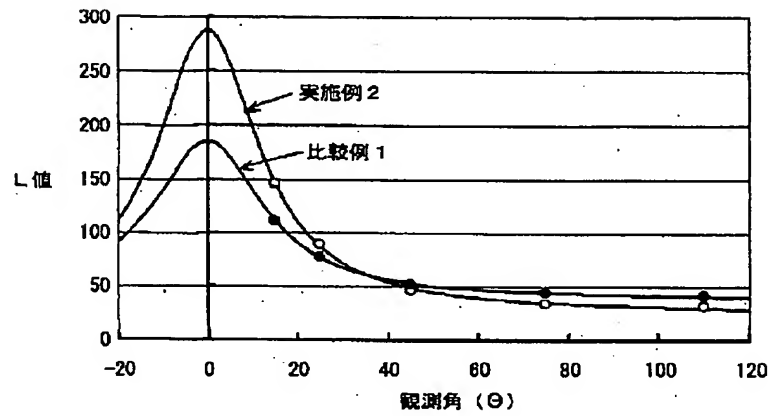
【0161】さらに、本発明の塗膜は、本発明の塗料組成物または本発明の粉体塗料組成物の塗膜であって、優れたメタリック感および高輝度感を有する塗膜であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 分光光度計による観測角と、塗膜のL値の測

定値との関係を表わすグラフを示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C09D 201/00

識別記号

FI
C09D 201/00

テームコード (参考)

F ターム (参考) 4J037 AA24 CC14 EE03 EE04 FF03
4J038 HA066 KA15 MA02 NA01